

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 3月31日

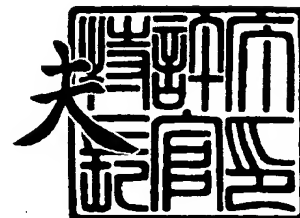
出願番号
Application Number: 特願2003-096401
[ST. 10/C]: [JP2003-096401]

出願人
Applicant(s): クロリンエンジニアズ株式会社

2004年 4月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3029188

【書類名】 特許願

【整理番号】 03074

【提出日】 平成15年 3月31日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 C25B 11/02

【発明の名称】 電解用電極及びそれを使用するイオン交換膜電解槽

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県玉野市東高崎 2 4 - 6 クロリンエンジニアズ株式会社岡山事業所内

 【氏名】 片山 眞二

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県玉野市東高崎 2 4 - 6 クロリンエンジニアズ株式会社岡山事業所内

 【氏名】 浅海 清人

【特許出願人】

 【識別番号】 000105040

 【氏名又は名称】 クロリンエンジニアズ株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100086726

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 森 浩之

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096231

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 稲垣 清

【選任した代理人】

【識別番号】 100095326

【弁理士】

【氏名又は名称】 畑中 芳実

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016517

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0303222

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解用電極及びそれを使用するイオン交換膜電解槽

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極触媒を担持した金属製コイル体又は耐食性フレームに金属製コイル体を巻回して構成される電極触媒を担持した弾性クッション材を含んで成ることを特徴とする電解用電極。

【請求項 2】 電極触媒を担持した金属製綿状体を含んで成ることを特徴とする電解用電極。

【請求項 3】 イオン交換膜により陽極を収容する陽極室と陰極を収容する陰極室に区画されたイオン交換膜電解槽において、前記陽極及び陰極の少なくとも一方が電極触媒を担持した弾性電極であることを特徴とするイオン交換膜電解槽。

【請求項 4】 弾性電極が、金属製コイル体、弾性クッション材及び／又は金属製綿状体である請求項 3 記載のイオン交換膜電解槽。

【請求項 5】 弾性電極が電極集電体に接触し、該電極集電体から給電される請求項 3 又は 4 に記載のイオン交換膜電解槽。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ金属塩化物水溶液等の電解に使用できる電解用電極及びこれを使用するイオン交換膜電解槽に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

クロルアルカリ電解を代表とする電解工業は、素材産業として重要な役割を果たしている。このような重要な役割を持つものの、クロルアルカリ電解に要する消費エネルギーが大きく、日本のようにエネルギーコストが高い国ではその省エネルギー化の達成が強く要望されている。

例えば、クロルアルカリ電解は、環境問題の解決と共に省エネルギー化を達成するために、水銀法から隔膜法を経てイオン交換膜法へと転換され、約 2 5 年で

約 4 0 % の省エネルギー化を達成してきた。しかし、この省エネルギー化でも不十分で、エネルギーである電力コストが全製造費の約半分を占めているが、現行の方法を使用する限りこれ以上の電力節約は不可能なところまで来ている。

【 0 0 0 3 】

食塩電解に使用する水素発生陰極装着電解槽では、陽極、イオン交換膜及び水素発生陰極の三者を密着状態で配置して電解電圧の低下を図っているが、電解面積が数平方メートルにも達する大型の電解槽では、陽極及び陰極を剛性部材で電極室にすると、両電極をイオン交換膜に密着させて電極間隔を所定値に保持することは困難であった。

電極間距離あるいは電極と電極集電体間の距離を小さくするためあるいはほぼ一定値に維持するための手段として、弾性材料を使用する電解槽が知られている。

この弾性材料には金属の細線の織布、不織布、網などが非剛性材料と、板バネ等の剛性材料が知られている。

【 0 0 0 4 】

非剛性材料は、電解槽への装着後に、対極から過度に押圧された場合に部分的に変形して電極間距離が不均一になったり、非剛性材料の細線がイオン交換膜に突き刺さるといった不都合がある。又板バネ等の剛性材料では、イオン交換膜を傷つけたり、塑性変形が生じて再使用が不可能になるといった欠点がある。

又食塩電解槽のようなイオン交換膜電解槽では、陽極や陰極をイオン交換膜に密着させて低電圧で運転を継続できることが望ましく、電極をイオン交換膜方向に押圧するための種々の方法が提案されている。

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】

特公昭 6 3 - 5 3 2 7 2 号公報（第 1 図～第 8 図）

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

前述したようにイオン交換膜を陽－陰極間で挟持する電解槽の構造上の特徴は、電極をイオン交換膜に均一に密着させてイオン交換膜の破損をさけるため及び

陽－陰両電極間距離を最小に保つため、少なくとも一方の電極の極間距離方向への移動が自由な構造とし、電極を弾力性部材で押し狭持圧を調節できる点にある。

弾力性部材としては、金属ワイヤーからなる編物や織物又はこれを積層したもの、或いは三次元的に編んであるか、三次元的に編んだ後これにうねり加工等を施した形状、並びに金属繊維からなる不織物、コイルバネ（スプリング）、板バネなどがあり、いずれも何らかのバネ弾性を有するものである。

【0007】

一方食塩電解槽などの工業用の電解槽では、電極集電体から電極への電力供給を円滑に行うために、板バネや金属網状体等が使用されることがある。

しかし前述の通り、板バネや金属網状体は剛体であるため、イオン交換膜を傷付けたり、変形率が小さく、十分な電氣的接続が得られないことがある。

このような欠点を解消するために、金属網状体に替えて金属製コイル体を陰極と陰極端板の間に装着して前記陰極を隔膜方向に均一に押圧して各部材を密着させた電解槽が開示されている（特許文献1）。

【0008】

この金属製コイル体はコイルの線径が非常に小さく、変形率が高いため、各部材を十分に密着させ、安定した電解槽の操業が可能になる。

しかし特許文献1に記載の電解槽では、陽極又は陰極に加えて金属製コイル体を電解槽内に設置しているため、部品点数が多くなり、陰極が剛体であると十分な密着性が得られないことがあるという欠点がある。

本発明は、従来の金属製コイル体を電極をイオン交換膜方向に押し付ける態様で使用するのではなく、電極そのものとして使用する電解用電極及びこれを使用する電解槽を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の電解用電極は、電極触媒を担持した金属製コイル体又は耐食性フレームに金属製コイル体を巻回して構成される電極触媒を担持した弾性クッション材を含んで成ることを特徴とする電解用電極である。金属製コイル体や弾性クシ

オン材は金属製綿状体と置換しても良い。又本発明のイオン交換膜電解槽は、イオン交換膜により陽極を収容する陽極室と陰極を収容する陰極室に区画されたイオン交換膜電解槽において、前記陽極及び陰極の少なくとも一方が電極触媒を担持した弾性電極を含んで成ることを特徴とするイオン交換膜電解槽である。

【0010】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の対象とするイオン交換膜電解槽では、陽極及び陰極の少なくとも一方として、金属製コイル体、弾性クッション材或いは金属製綿状体等の弾性電極を使用する。

これにより電極自身が弾性を有するため、従来のように電極以外に弾性を有する部材を電解槽内に設置する必要がなくなり、電極のみで電極としての機能の他に電極をイオン交換膜等に弾性的に押圧し、これにより例えば電極とイオン交換膜が均一密着するといった効果が生じる。金属製コイル体、弾性クッション材或いは金属製綿状体等は、例えば局所的に指で押えると凹み、指を離すと復元するもので、他部材の凹凸に対して極めて密着性が高い。

本発明のイオン交換膜電解槽での電解反応はクロルアルカリ（食塩）電解による水酸化アルカリ（苛性ソーダ）の生成反応であることが望ましいが、電極として前述の弾性電極が使用可能な反応であれば特に限定されない。

【0011】

本発明のイオン交換膜電解槽の陽極や陰極として使用できる弾性電極は、金属製コイル体、弾性クッション材或いは金属製綿状体等から選択される。

金属製コイル体は、良好な耐食性を示すニッケル、ニッケル合金、ステンレス鋼、或いは銅等の固有抵抗の小さい金属に良好な耐食性を示すニッケル等をめっき等で被覆して製造した線材をロール加工により螺旋コイルに加工することにより得られる。線材の断面形状は、円、楕円、角部が丸い矩形等が好ましい。イオン交換膜の損傷を防止するために、三角形又は矩形のような鋭利な角部を有する断面形状は望ましくない。例えば直径0.17mmのニッケル線（NW2201）をロール加工すると、断面形状が約0.05mm×0.5mmの角部が丸い矩形に成り、巻き径が約6mmであるコイル線となり、得られたコイル線は好ましく使用できる。

金属製コイル体はこのまま電解槽内の陽極や陰極として使用しても良いが、本発明では耐食性フレームに金属製コイル体を巻回して構成した弾性クッション材として使用することが望ましい。

【0 0 1 2】

つまり前記金属製コイル体は変形率が高いため、取扱い難く、作業員の意図通りに電解槽の所定箇所に設置することが困難になることが多い。更に容易に変形する（強度が不十分である）ため、一旦電解槽の所定箇所に設置しても電解槽内の電解液や生成ガスにより位置が偏って各部材の均一密着が困難になることがある。

前記弾性クッション材は、例えば長方形の耐食性フレームの4本の枠のうちの対向する2本の間に、ほぼ均一密度になるように1本の又は複数本の金属製コイル体を巻回すことにより得られる。この弾性クッション材では、耐食性フレームの左右に通常2層の金属製コイル体が積層されるが、金属製コイル体自体が変形し易いため、隣接するコイル同士が櫛歯状に噛み合わさって、見掛け上、1層になっている。このようにして得られた弾性クッション材は、食器洗浄用の金属タワシのような外観を有している。

【0 0 1 3】

前記金属製コイル体を使用する弾性クッション材の組立は、電解槽外の作業であるため、容易に行うことができ、得られた弾性クッション材は、電解槽組立時に、電解槽内の対象電極となるよう装着するようにすれば良く、この装着時にも弾性クッション材自体は耐食性フレームの強度により組立に支障が出る程には変形しないため、容易に所定箇所に設置できる。

【0 0 1 4】

この金属製コイル体の径（コイルの見掛け上の直径）は電解槽内に装着されることにより通常10～70%まで縮んで弾性が生じ、この弾性により電極自身で例えばイオン交換膜と集電体間に保持できるようになり、集電体から電極への給電が容易になる。線径の小さい金属製コイル体を使用すれば必然的に電極や集電体と弾性クッション材との接触点の数が多くなり、均一接触が可能になる。電解槽に装着された後の弾性クッション材は、その耐食性フレームにより形状が保持され

るため、塑性変形を受けることが殆どなく、電解槽の解体－再組立時にも殆どの場合再使用できる。

【 0 0 1 5 】

本発明の弾性クッション材（又は金属製コイル体）を電極としてイオン交換膜電解槽を組み立てる際には、イオン交換膜と電極集電体間等に弾性クッション材等を位置させ、その後は通常通りに組立てれば電極の位置に弾性クッション材等が保持された電解槽が得られる。

【 0 0 1 6 】

前述のような構成から成るイオン交換膜電解槽を使用して食塩電解を行うには、陽極室に食塩水溶液等の電解液を、陰極室に希釈苛性ソーダ水溶液を供給しながら、両極間に通電する。弾性クッション材等が電極として機能する電解槽では、弾性クッション材等の高強度及び強靱性によりこの状態が長期間維持されるため、イオン交換膜等が機械的に損傷したりすることなく、又過度に変形して給電が不十分になることがなく、苛性ソーダ等を高効率で製造できる。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

本発明による電解槽で使用可能な弾性クッション材の例を図 1 ～図 4 に基づいて説明する。図 1 は耐食性フレームの斜視図、図 2 は弾性クッション材を例示する斜視図、図 3 は図 2 の A－A 線縦断面図、図 4 は図 2 の B－B 線縦断面図である。

【 0 0 1 8 】

図 1 に示すように、耐食性フレーム 3 はニッケル等の金属丸棒で長方形の枠 1 と、その長手方向の 1 対の丸棒間に掛け渡された補強杆 2 から成っている。

図 3 及び図 4 に示す金属製コイル体 4 は、細径の金属線をコイル状にロール加工して得られ、例えば洗浄用の金属タワシのように剛性のない自由に変形できる材料になっている。この金属製コイル体 4 は図 2 に示すように、例えば直径約 2 mm のニッケル製耐食性フレーム 3 の長手方向の 1 対の丸棒間のほぼ全長に渡って巻回されて弾性クッション材 5 が製造される。

このようにして製造された弾性クッション材 5 は、金属製コイル体 4 が耐食性

フレーム 3 に巻回されているため、耐食性フレーム 3 の形状のまま保持され、金属製コイル体 4 が耐食性フレーム 3 から離脱することは殆どなく、金属製コイル体 4 を耐食性フレーム 3 と一体化したものとして取り扱える。

【 0 0 1 9 】

図 5 は、弾性クッション材を単極式食塩電解槽の陰極として使用した例を示す概略平面図である。

図では、電解槽 40 内に、上下方向を向く 1 対の導電棒 41 が立設され、この導電棒 41 の周囲に陰極液循環通電部材 42 が設置され、この通電部材 42 の面に沿って陰極集電体 43 が電氣的に接続されている。

次いで前記陰極集電体 43 には陰極として機能する弾性クッション材 5 が電氣的に接続されている。

【 0 0 2 0 】

図 6 は、弾性クッション材を複極式食塩電解槽の陰極として使用した例を示す概略平面図である。

図では、電解槽 50 内には、接合された陽極隔壁 51 と陰極隔壁 52 の陽極側には上下方向を向く 4 個の一体化された陽極保持部材 53 が帯状接合部 54 を陽極隔壁 51 に接合することにより固定され、各陽極保持部材 53 の中には陽極液循環通路 55 が確保されている。

【 0 0 2 1 】

又前記接合隔壁の陰極側には前記陽極保持部材 53 に対応する陰極保持部材 56 が帯状接合部 57 を陰極隔壁 52 に接合することにより固定され、各陰極保持部材 56 の中には陰極液循環通路 58 が確保されている。

前記陽極保持部材 53 の中央外側には凸状部 59 が形成され、この凸状部 59 を通してエキスパンデッドメタル状の陽極 60 への給電が行われる。

前記 4 個の陰極保持部材 56 の平坦面には、陰極として機能する弾性クッション材 5 (又は金属製コイル体 4) が電氣的に接触し、前記陰極保持部材 56 から弾性クッション材 5 へ給電が行われる。

【 0 0 2 2 】

弾性クッション材 5 を陰極として使用すると、金属製コイル体 4 が耐食性フレ

ーム 3 に巻回されているため、取り扱いが容易で形が崩れたりすることが殆ど無い。

この状態で、陽極室に食塩水を、陰極室に希釈苛性ソーダ水溶液をそれぞれ供給しながら両極間に通電すると、陰極室で濃縮苛性ソーダ水溶液が得られる。

【 0 0 2 3 】

次に本発明に係る水素発生陰極を使用するイオン交換膜電解槽に関する実施例及び比較例を記載するが、これらは本発明を限定するものではない。

【 0 0 2 4 】

[実施例 1]

次のようにして単位イオン交換膜電解槽を組み立てた。

陽極はペルメレック電極株式会社製のチタンのエキスパンデッドメタルに白金族金属酸化物を有する電極触媒被覆を形成した、有効面積が 1540cm^2 （幅 11cm ×高さ 140cm ）である寸法安定性電極を使用した。この陽極を電解槽の陽極室隔壁に陽極リブを使用して取り付けた。

平板状ニッケルからなる陰極リブを使用して、陰極室隔壁に、ニッケル製エキスパンデッドメタル型陰極集電体を取り付けた。

【 0 0 2 5 】

金属製コイル体は、線径が 0.17mm で、引張強度 $620\sim 680\text{N}/\text{m}^2$ のニッケル線（NW2201）をロール加工により約 0.5mm 幅のコイル線にし、コイルの巻き径が約 6mm にしたものを用いた。

この金属製コイル体を、直径 2mm のニッケル丸棒製枠（耐食性フレーム）に巻回して直方体状に形状を整え、概略サイズが厚さ 10mm ×幅 110mm ×長さ 350mm の弾性クッション材とした。この弾性クッション材のコイル線密度は約 $7\text{g}/\text{dm}^2$ であった。

【 0 0 2 6 】

次いでこの弾性クッション材に次のようにして白金めっきを行って弾性陰極とした。

つまり当該弾性クッション材を陰極とし、ヘキサクロロ白金酸水溶液（ $20\text{g}/\text{リットル}$ ）を含浸したチタン棒が入ったプラスチックブラシを陽極とした筆めっ

き法（電流0.5A、1 dm²当たりのめっき時間5分）により弾性クッション材を構成する各金属製コイル体のイオン交換膜側表面に白金めっきを行った。

この白金担持弾性クッション材を前記陰極集電体上に4枚並べて配置した。

陽極と陰極の間に陽イオン交換膜（旭硝子株式会社製Flemion-F8934）を配置してイオン交換膜電解槽を組立てた。

陽極室には、濃度310 g／リットルの食塩水を、陰極室には濃度が32重量%となるように苛性ソーダ水溶液をそれぞれ供給しながら、電流密度40 A／dm²、温度85℃の条件で電解を行った。電解槽電圧は2.89 Vであった。

【0027】

[実施例2]

次のようにしてイオン交換膜電解槽を組み立てた。

陽極はペルメレック電極株式会社製のチタンのエキスパンデッドメタルに、白金族金属酸化物を有する電極触媒被覆を形成した、有効面積が1540cm²（幅11cm×高さ140cm）である寸法安定性電極を使用した。この陽極を電解槽の陽極室隔壁に陽極リブを使用して取り付けた。

平板状ニッケルからなる陰極リブを使用して、陰極室隔壁に、ニッケル製エキスパンデッドメタル型陰極集電体を取り付けた。

【0028】

厚さ5 mm×幅11cm×長さ20cmのニッケル繊維を開繊機にかけて均一な綿状にした織物を、ヘキサクロロ白金酸水溶液（20 g／リットル）と塩酸（10 g／リットル）の混合液に室温で1時間浸漬して白金を析出させて陰極とした。

この陰極（白金担持織物）7枚を陰極集電体上に並べ、陽極と陰極の間には陽イオン交換膜（旭硝子株式会社製フレミオンF8934）を配置してイオン交換膜電解槽を組立てた。

陽極室には、濃度310 g／リットルの食塩水を、陰極室には濃度が32重量%となるように苛性ソーダ水溶液をそれぞれ供給しながら、電流密度40 A／dm²、温度85℃の条件で電解を行った。電解槽電圧は2.87 Vであった。

【0029】

[比較例1]

陽極は実施例 2 と同様に作製し、陰極集電体も実施例 2 と同様にして取り付け
た。

ニッケル製の線径が0.08mmのワイヤー 8 本をまとめてメリヤス編みした金網を
2 枚重ねクリンプしたマット状体（ニッケル製弾性通電体）を、前記陰極集電体
上に配置した。

【0030】

次いで線径0.15mm、開孔率68%、各孔の面積0.49mm²のニッケル製金網に次の
操作を行って活性物質を被覆した。つまりニッケル製金網をスチーム脱脂し、次
いで15%硝酸中で1分間エッチングした後、ヘキサクロロ白金酸6水塩水溶液（
20 g／リットル）、硝酸セシウム6水塩水溶液（30 g／リットル）及び硝酸（50
g／リットル）の組成のペイントを塗布し、塗布後、50℃で5分間乾燥し、次い
で500℃の加熱器中で10分間加熱し、室温に冷却した。このサイクル（ペイント
塗布－乾燥－分解）を白金濃度が5 g／m²になるまで繰り返した。

このようにして得られたニッケル製マットに接してニッケル金網を陰極として
配置し、陽極と陰極の間には陽イオン交換膜（旭硝子株式会社製フレミオン F89
34）を配置してイオン交換膜電解槽を組立てた。

【0031】

陽極室には、濃度310 g／リットルの食塩水を、陰極室には濃度が32重量％と
なるように苛性ソーダ水溶液をそれぞれ供給しながら、電流密度40 A／dm²、温
度85℃の条件で電解を行った。電解槽電圧は2.90 Vであった。

【0032】

実施例 1 及び 2 と比較例 1 を比較すると、陰極としてニッケル製の弾性クッシ
ョン材を使用した実施例 1 及び 2 の方が、陰極としてニッケルマット及びニッケ
ル金網を使用した比較例 1 より電解槽電圧が低く、効果的な電解を行えることが
分かった。

【0033】

【発明の効果】

本発明は、電極触媒を担持した金属製コイル体又は耐食性フレームに金属製コ
イル体を巻回して構成される電極触媒を担持した弾性クッション材を含んで成る

ことを特徴とする電解用電極であり、金属製コイル体や弾性クッション材の替わりに金属製綿状体を使用しても良い。

この電解用電極は、その高強度及び強靱性によりその形態が長期間維持されるため、イオン交換膜等が機械的に損傷したりすることなく、又過度に変形して給電が不十分になることがなく、苛性ソーダ等を高効率で製造できる。

更に弾性電極を収容した電解槽では、弾性電極が自由に変形でき、更に十分な導電性を有するため、電極と電極集電体間を確実に電氣的に接続でき、確実な給電が可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明で使用可能な弾性クッション材中の耐食性フレームの斜視図。

【図 2】

本発明で使用可能な弾性クッション材を例示する斜視図。

【図 3】

図 2 の A - A 線縦断面図。

【図 4】

図 2 の B - B 線縦断面図。

【図 5】

弾性クッション材を陰極として使用した単極式食塩電解槽の例を示す概略平面図。

【図 6】

弾性クッション材を陰極として使用した複極式食塩電解槽の例を示す概略平面図。

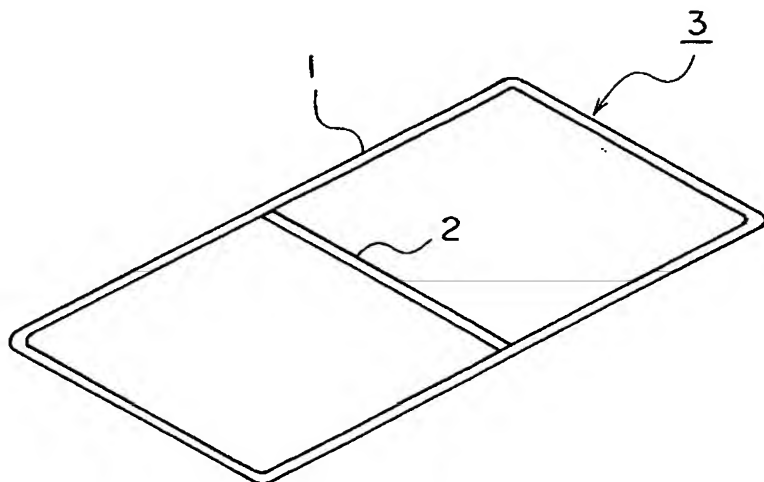
【符号の説明】

- 1 長方形枠
- 2 補強杆
- 3 耐食性フレーム
- 4 金属製コイル体
- 5 弾性クッション材

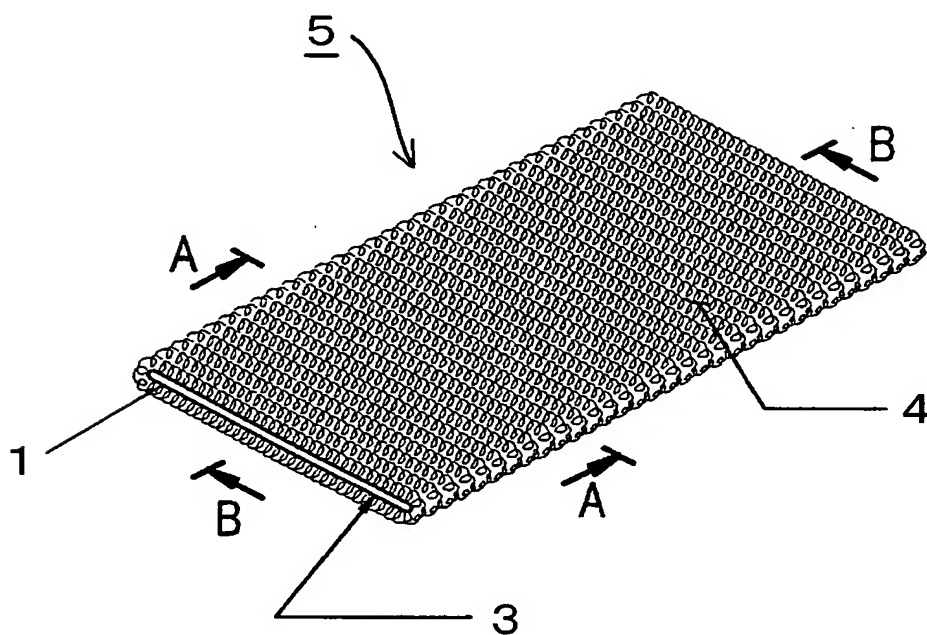
- 40 単極式電解槽
- 41 導電棒
- 42 陰極液循環通電部材
- 43 陰極集電体
- 50 複極式電解槽
- 51 陽極隔壁
- 52 陰極隔壁
- 53 陽極保持部材
- 54 带状接合部
- 55 陽極液循環通路
- 56 陰極保持部材
- 57 带状接合部
- 58 陰極液循環通路
- 59 凸状部
- 60 陽極

【書類名】 図面

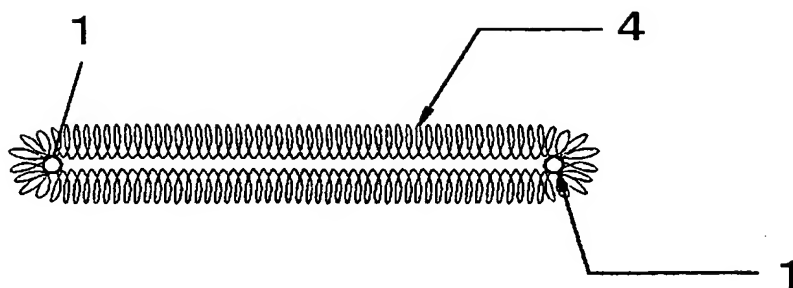
【図 1】



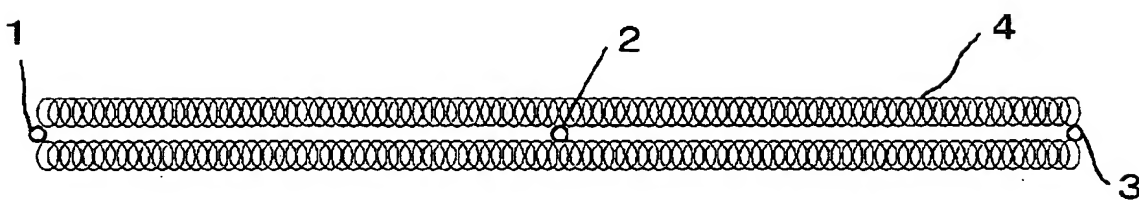
【図 2】



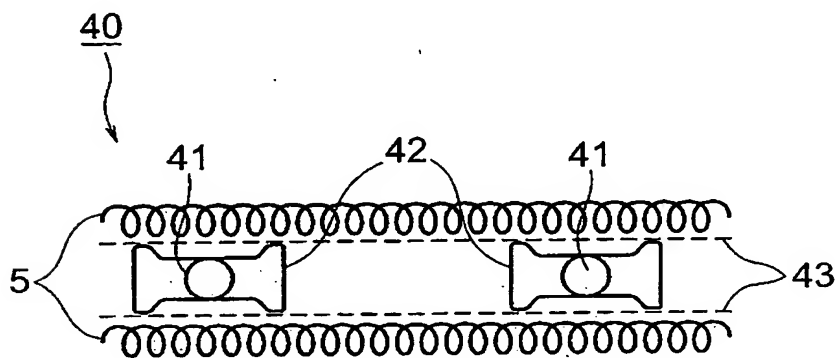
【図 3】



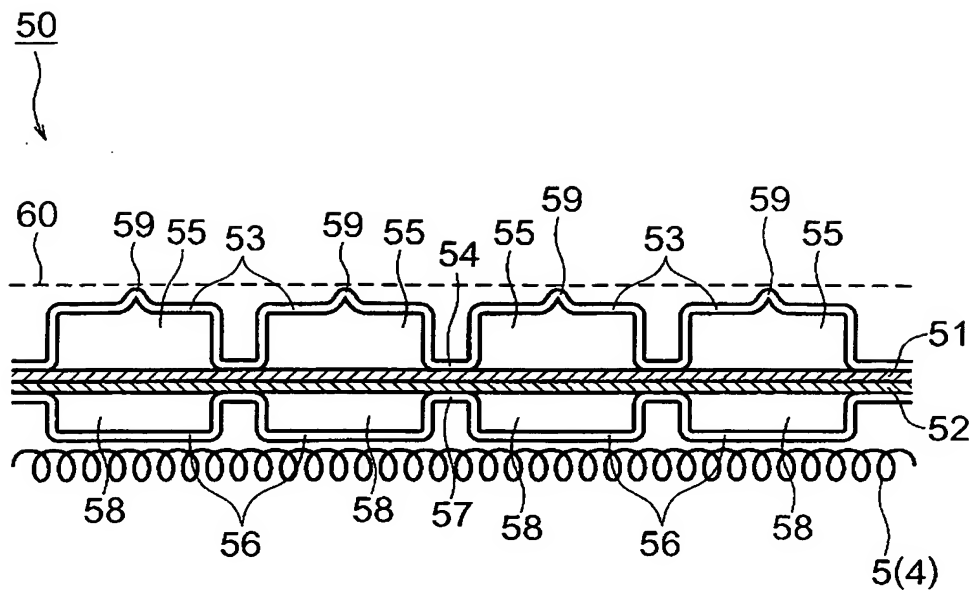
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 剛体である従来の電解用電極に替えて、電極自身が自由に変形でき、更に十分な導電性を有し、電極と電極集電体間を確実に電氣的に接続できる電極や電解槽を提供する。

【解決手段】 電極触媒を担持した金属製コイル体 5 又は耐食性フレームに金属製コイル体を巻回して構成される電極触媒を担持した弾性クッション材 4 を陽極又は陰極として使用する。金属製コイル体等は自由に変形でき、更に十分な導電性を有するため、電極と電極集電体間を確実に電氣的に接続できる。

【選択図】 図 6

特願 2 0 0 3 - 0 9 6 4 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 0 5 0 4 0]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 1 1 月 3 0 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都江東区深川 2 丁目 6 番 1 1 号 富岡橋ビル

氏 名

クロリンエンジニアズ株式会社